

2-W2280-02

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY****Publication number:** JP11040156**Publication date:** 1999-02-12**Inventor:** FUJIMOTO MASAHIKA; NOMA TOSHIYUKI; NISHIO KOJI**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO**Classification:**

**- international:** C01G45/00; C01B31/02; C01G51/00; C01G53/00;  
H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; C01G45/00;  
C01G45/00; C01B31/00; C01G51/00; C01G53/00;  
H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; C01G45/00; (IPC1-  
7): H01M4/58; C01G45/00; C01G51/00; C01G53/00;  
H01M4/02; H01M10/40

**- european:****Application number:** JP19970208645 19970716**Priority number(s):** JP19970208645 19970716

Report a data error here

**Abstract of JP11040156**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase discharge capacity and heighten charging and discharging cycle property by providing a positive electrode, containing a compounded oxide containing sodium and iron as the positive electrode active material, a negative electrode containing a carbon material as a sodium ion and lithium ion-storing material, and a nonaqueous electrolytic substance containing lithium ion. **SOLUTION:** When this battery is charged, sodium ion is isolated from a positive electrode active material and inserted together with lithium in a nonaqueous electrolytic substance into a carbon material of a negative electrode. On the other hand, when the battery is discharged, sodium ion is isolated from the carbon material and inserted into the positive electrode active material, and at the same time lithium ion is isolated from the carbon material and is returned to the nonaqueous electrolytic substance. In this case, since the carbon material is used for the negative electrode, good charging-discharging cycle characteristic is provided. Moreover, since a large quantity of sodium ion is inserted into the carbon material of the negative electrode by inserting sodium ion together with lithium ion in the nonaqueous electrolytic substance into the carbon material of the negative electrode at the time of charging, the discharge capacity is made large.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40156

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00
51/00		51/00 B
53/00		53/00 A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 C
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-208645

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月16日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】 ナトリウムと鉄を含む複合酸化物を正極活物質として有する正極と、炭素材料をナトリウムイオン及びリチウムイオンの吸蔵材として有する負極と、リチウムイオンを含有する非水電解質とを備える。

【効果】 放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ナトリウムと鉄を含む複合酸化物を正極活物質として有する正極と、炭素材料をナトリウムイオン及びリチウムイオンの吸蔵材として有する負極と、リチウムイオンを含有する非水電解質とを備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】前記複合酸化物が、 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ; MはCo、Ni及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素)である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】前記炭素材料は、格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.35~3.37Åであり、且つc軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が250Å以上である炭素材料である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】前記非水電解質が、リチウム塩を電解質塩として使用した非水電解質である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】前記非水電解質が、リチウムイオンとナトリウムイオンを含有する非水電解質である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】前記リチウムイオンとナトリウムイオンを含有する非水電解質が、リチウム塩とナトリウム塩を電解質塩として使用した非水電解質である請求項5記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】前記リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種のリチウム塩である請求項4又は6記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】前記ナトリウム塩が、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種のナトリウム塩である請求項6記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムイオン( $\text{Li}^+$ )を電気化学的に脱離・挿入することが可能な $\text{LiCoO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ がよく知られているが(特公昭63-59507号公報など参照)、高価で、比容量がいずれも274mAh/g程度と小さい。

【0003】ナトリウム二次電池の正極活物質としては、ナトリウムとマンガンの複合酸化物( $\text{MnO}_2$ と $\text{NaOH}$ との混合焼成品)が提案されているが(特開平1-260767号公報参照)、比容量が小さい。ま

た、負極活物質として、ナトリウム単体、ナトリウム合金などを用いていたため、充放電サイクル特性が良くない。

【0004】そこで、最近、コバルト、ニッケル、マンガンの代わる遷移元素として安価な鉄を使用したリチウムと鉄との複合酸化物及びナトリウムと鉄との複合酸化物が、それぞれリチウム二次電池及びナトリウム二次電池の正極活物質として、検討された。

【0005】その結果、リチウムと鉄との複合酸化物は、安価ではあるが、電気化学的にごく僅かな量しかリチウムイオンを脱離・挿入することができないので、リチウム二次電池の正極活物質としては実用できないが、ナトリウムと鉄との複合酸化物は、安価で、電気化学的にナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )を脱離・挿入することができ、しかも比容量が大きいので、ナトリウム二次電池の正極活物質として有望であることが分かった。

【0006】しかしながら、正極活物質としてナトリウムと鉄との複合酸化物を用いても、負極活物質としてナトリウム単体やナトリウム合金を用いたのでは、リチウム二次電池においてリチウム単体やリチウム合金を用いた場合と同様、充放電サイクル特性が良いナトリウム二次電池は得られない。

【0007】そこで、正極活物質としてナトリウムと鉄との複合酸化物を用いたナトリウム二次電池の充放電サイクル特性を改善するべく、ナトリウム単体やナトリウム合金に代えて、炭素材料を用いることが検討されてきた。リチウム単体やリチウム合金に代えて、黒鉛、コークス等の炭素材料を用いると、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が向上することが知られているが、それと同じことが、ナトリウム二次電池において、ナトリウム単体やナトリウム合金に代えて、炭素材料を用いた場合にも成立するか否かが検討されたのである。

【0008】その結果、リチウムイオンは、炭素材料に電気化学的に多量に吸蔵され得るけれども、ナトリウムイオンは、炭素材料に電気化学的にごく僅かしか吸蔵されることが分かった。このため、炭素材料は、正極活物質としてナトリウムと鉄との複合酸化物を用いた二次電池の負極材料としては、実用し得ない材料であると考えられてきた。

【0009】しかしながら、鋭意研究した結果、本発明者らは、ナトリウムイオンは、それ単独では炭素材料にごく僅かな量しか挿入できないけれども、それをリチウムイオンとともに炭素材料に挿入するようにすれば、多量のナトリウムイオンを挿入することができるとの驚くべき知見を得た。

【0010】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池（以下において、本発明電池と称することがある。）は、ナトリウムと鉄を含む複合酸化物を正極活物質として有する正極と、炭素材料をナトリウムイオン及びリチウムイオンの吸蔵材として有する負極と、リチウムイオンを含有する非水電解質とを備える。

【0012】ナトリウムと鉄を含む複合酸化物としては、 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ; MはCo、Ni及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素)が挙げられる。遷移元素MによるFeの置換量xが、0.9を越えると、複合酸化物の結晶構造の安定性が低下する。具体例としては、 $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が挙げられる。

【0013】炭素材料としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体などが挙げられるが、格子面(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.35~3.37Åであり、且つc軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が250Å以上である炭素材料が、放電容量が大きいので、好ましい。

【0014】リチウムイオンを含有する非水電解質としては、リチウム塩を電解質塩として使用した非水電解質が例示される。この場合に使用するリチウム塩の具体例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ が挙げられる。リチウム塩は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0015】本発明における非水電解質は、リチウムイオンとともにナトリウムイオンを含有するものであってもよい。リチウムイオンとナトリウムイオンの両方のイオンを含有する非水電解質としては、リチウム塩とナトリウム塩を電解質塩として使用した非水電解質が例示される。この場合に使用するリチウム塩の具体例としては、先にリチウム塩の具体例として挙げたものと同じものが挙げられ、またナトリウム塩の具体例としては、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ が挙げられる。ナトリウム塩は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0016】電解質塩を溶かす溶媒は、特に限定されず、従来公知の溶媒を使用することができる。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、及び、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶

媒が例示される。

【0017】本発明電池を充電すると、ナトリウムイオンが正極活物質から脱離して、負極の炭素材料に、非水電解質中のリチウムイオンとともに挿入される。理論的には、充電電位が低いリチウムイオンが先に挿入された後に、充電電位が高いナトリウムイオンが挿入されることになるが、両イオンの充電電位は極めて近いので、実際には、リチウムイオンとナトリウムイオンは、殆ど同時に負極の炭素材料に挿入される。一方、本発明電池を放電すると、ナトリウムイオンが炭素材料から脱離して、正極活物質に挿入されるとともに、リチウムイオンが炭素材料から脱離して、非水電解質中に戻る。理論的には、放電電位が低いナトリウムイオンが先に脱離した後に、放電電位が高いリチウムイオンが脱離することになるが、両イオンの放電電位は極めて近いので、実際には、リチウムイオンとナトリウムイオンは、殆ど同時に炭素材料から脱離する。

【0018】本発明電池は、負極に炭素材料を使用しているため、充放電サイクル特性が良い。また、本発明電池は、充電時に、ナトリウムイオンが、非水電解質中のリチウムイオンとともに、負極の炭素材料に挿入されるようにしてあるので、多量のナトリウムイオンが負極の炭素材料に挿入される。このため、本発明電池は放電容量が大きい。なお、多量のナトリウムイオンが負極の炭素材料に挿入される理由は、リチウムイオンの挿入により格子面(002)面の面間隔が拡張されるためと推察される。

【0019】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】(本発明電池A1~A18の作製)下記の如く正極、負極及び非水電解液を作製し、これらを用いてAAサイズの非水電解質二次電池A1~A18を作製した。正極と負極の容量比を1:1.1とした。セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。電池寸法は、直径18mm;高さ65mmである。

【0021】〔正極の作製〕 $\text{NaFeO}_2$  90重量部と、アセチレンブラック(導電剤)6重量部と、ポリフッ化ビニリデン4重量部とを混練して正極合剤を作製し、この正極合剤とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔(集電体)の両面にドクターブレード法により塗布した後、100°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0022】〔負極の作製〕表1に示す炭素材料(天然黒鉛、人造黒鉛又はピッチコークス)95重量部と、ポリフッ化ビニリデン4重量部とを混練して負極合剤を作製し、この負極合剤とN-メチル-2-ピロリドンとを

混合してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔（集電体）の両面にドクターブレード法により塗布した後、 $100^{\circ}\text{C}$ で2時間真空乾燥して、負極を作製した。天然黒鉛としては関西熱化学社製の商品コード「NG12」（ $d_{002}=3.35\text{\AA}$ ； $Lc>1000\text{\AA}$ ）を、人造黒鉛としては中越黒鉛社製の商品コード「RA3000」（ $d_{002}=3.37\text{\AA}$ ； $Lc=250\text{\AA}$ ）を、ピッチコークスとしては興亜石油社製の商品コード「SJコーク」( $d_{002}=3.45\text{\AA}$ ； $Lc=20\text{\AA}$ )を、それぞれ使用した。

【0023】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に、表1に示すリチウム塩を1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。但し、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ については、それぞれを0.4モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0024】〔比較電池B1～B18の作製〕正極活物質として $\text{NaFeO}_2$  90重量部に代えて $\text{LiCoO}_2$  90重量部を使用したこと以外は本発明電池A1～A18の作製と同様にして、表2に示す比較電池B1～B18を作製した。

【0025】〔比較電池B19～B30の作製〕下記の如く正極、負極及び非水電解液を作製し、これらを用いたこと以外は本発明電池A1～A18の作製と同様にして、比較電池B19～B30を作製した。

【0026】〔正極の作製〕 $\gamma$ -型二酸化マンガンと水酸化ナトリウムとをモル比1：1で十分に混合した後、アルゴン雰囲気中にて、 $350^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成してNa含有マンガン酸化物を得た。正極活物質として $\text{NaFeO}_2$  90重量部に代えてこのNa含有マンガン酸化物90重量部を使用したこと以外は本発明電池A1～A18の正極の作製と同様にして、正極を作製した。

【0027】〔負極の作製〕表3に示す炭素材料（天然

黒鉛、人造黒鉛又はピッチコークス）95重量部と、ポリフッ化ビニリデン4重量部とを混練して負極合剤を作製し、この負極合剤とN-メチル-2-ピロリドンとを混合してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔（集電体）の両面にドクターブレード法により塗布した後、 $100^{\circ}\text{C}$ で2時間真空乾燥して、負極を作製した。天然黒鉛、人造黒鉛及びピッチコークスとしては、本発明電池A1～A18の負極の作製において使用したそれらと同じものを使用した。

【0028】また、ナトリウムと鉛とを鉄製するつぼにモル比5：2で秤取し、アルゴン雰囲気中にて、 $350^{\circ}\text{C}$ で15時間加熱した後、室温まで徐冷して焼鈍し、ナトリウムと鉛との合金（ナトリウム合金）を得た。このナトリウム合金95重量部とポリフッ化ビニリデン5重量部とを混練して負極合剤を作製し、この負極合剤とN-メチル-2-ピロリドンとを混合してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔（集電体）の両面にドクターブレード法により塗布した後、アルゴン雰囲気中にて $100^{\circ}\text{C}$ で2時間乾燥して、負極を作製した。

【0029】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に、表3に示すナトリウム塩を1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0030】〔各電池の放電容量及び電池寿命〕各電池について、 $1000\text{mA}$ で4.2Vまで定電流充電した後、 $1000\text{mA}$ で2.75Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量（mAh）及び電池寿命を調べた。電池寿命は、放電容量が1サイクル目の放電容量の75%以下になるまでの充放電サイクルで評価した。結果を表1～表3に示す。

【0031】

【表1】

電池	電解質塩	負極	放電容量 (mAh)	電池寿命 (サイクル)
A 1	$\text{LiPF}_6$	天然黒鉛	1800	900
A 2	$\text{LiPF}_6$	人造黒鉛	1700	900
A 3	$\text{LiPF}_6$	ビッチコークス	1500	900
A 4	$\text{LiBF}_4$	天然黒鉛	1500	700
A 5	$\text{LiBF}_4$	人造黒鉛	1450	700
A 6	$\text{LiBF}_4$	ビッチコークス	1200	700
A 7	$\text{LiClO}_4$	天然黒鉛	1750	800
A 8	$\text{LiClO}_4$	人造黒鉛	1650	800
A 9	$\text{LiClO}_4$	ビッチコークス	1450	800
A 10	$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	天然黒鉛	1300	700
A 11	$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	人造黒鉛	1200	700
A 12	$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	ビッチコークス	1000	700
A 13	$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	天然黒鉛	1350	700
A 14	$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	人造黒鉛	1250	700
A 15	$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	ビッチコークス	1050	700
A 16	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	天然黒鉛	1810	1000
A 17	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	人造黒鉛	1710	1000
A 18	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	ビッチコークス	1520	1000

【0032】

【表2】

電池	電解質塩	負極	放電容量 (mAh)	電池寿命 (サイクル)
B 1	$\text{LiPF}_6$	天然黒鉛	1600	500
B 2	$\text{LiPF}_6$	人造黒鉛	1500	500
B 3	$\text{LiPF}_6$	ビッチコークス	1300	500
B 4	$\text{LiBF}_4$	天然黒鉛	1300	500
B 5	$\text{LiBF}_4$	人造黒鉛	1250	500
B 6	$\text{LiBF}_4$	ビッチコークス	1000	500
B 7	$\text{LiClO}_4$	天然黒鉛	1550	500
B 8	$\text{LiClO}_4$	人造黒鉛	1450	500
B 9	$\text{LiClO}_4$	ビッチコークス	1250	500
B 10	$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	天然黒鉛	1100	500
B 11	$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	人造黒鉛	1000	500
B 12	$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	ビッチコークス	800	500
B 13	$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	天然黒鉛	1150	500
B 14	$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	人造黒鉛	1050	500
B 15	$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	ビッチコークス	850	500
B 16	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	天然黒鉛	1610	500
B 17	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	人造黒鉛	1510	500
B 18	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	ビッチコークス	1320	500

【0033】

【表3】

電池	電解質塩	負極	放電容量 (mAh)	電池寿命 (サイクル)
B 1 9	$\text{NaPF}_6$	天然黒鉛	1 6 0	3 0 0
B 2 0	$\text{NaPF}_6$	人造黒鉛	1 5 0	3 0 0
B 2 1	$\text{NaPF}_6$	ビッチークス	1 3 0	3 0 0
B 2 2	$\text{NaPF}_6$	Na 合金	8 0 0	1 0 0
B 2 3	$\text{NaBF}_4$	天然黒鉛	1 3 0	3 1 0
B 2 4	$\text{NaBF}_4$	人造黒鉛	1 2 0	3 1 0
B 2 5	$\text{NaBF}_4$	ビッチークス	1 0 0	3 0 0
B 2 6	$\text{NaBF}_4$	Na 合金	7 0 0	1 1 0
B 2 7	$\text{NaClO}_4$	天然黒鉛	1 5 0	3 0 0
B 2 8	$\text{NaClO}_4$	人造黒鉛	1 4 0	2 9 0
B 2 9	$\text{NaClO}_4$	ビッチークス	1 2 0	3 0 0
B 3 0	$\text{NaClO}_4$	Na 合金	8 5 0	1 2 0

【0034】表1及び表2より、正極活物質として $\text{NaFeO}_2$ を、また非水電解液の電解質塩としてリチウム塩をそれぞれ使用することにより、充電時に、負極の炭素材料にナトリウムイオンとリチウムイオンが挿入されるようにした本発明電池A1～A18は、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を、また非水電解液の電解質塩としてリチウム塩を使用することにより、充電時に、負極の炭素材料にリチウムイオンのみが挿入されるようにした比較電池B1～B18に比べて、電池寿命が長く、充放電サイクル特性が良いことが分かる。また、本発明電池AXと比較電池BX(X=1～18)の放電容量を比較すると、本発明電池AXの方が、比較電池BXに比べて、放電容量が大きいことも分かる。また、表1より、炭素材料としては、 $d_{002}$ が3.35～3.37Åであり、且つc軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が250Å以上である天然黒鉛又は人造黒鉛を使用することが好ましいこと

が分かる。

【0035】表3より、正極活物質としてナトリウム含有マンガ氧化物を、また非水電解液の電解質塩としてナトリウム塩をそれぞれ使用することにより、充電時に、負極の炭素材料にナトリウムイオンのみが挿入されるようにした比較電池(ナトリウム二次電池)B19～B21、B23～B25、B27～B29は、負極の炭素材料にナトリウムイオンがわずかな量しか挿入されないために放電容量が小さいとともに、電池寿命が短いことが分かる。また、負極活物質としてナトリウム合金を使用した比較電池B22、B26、B30は、ナトリウム合金の充放電サイクル特性が良くないために、電池寿命が短いことが分かる。

【0036】

【発明の効果】放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い非水電解質二次電池が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

Z

A